云 南 植 物 研 究 1988; 10 (4): 445—456
Acta Botanica Yunnanica

大叶臭椒的化学成分并论花椒属植物的化学分类

廖 亮 李干孙 李杰兵 杨崇仁* 周 俊

(广西师范大学化学系，桂林) (中国科学院昆明植物研究所，昆明)

摘要 从芸香科花椒属植物大叶臭椒(*Zanthoxyllum myriacanthum* Wall. ex Hook. f.)的茎皮中分离到12个化学成分，其中10个分别鉴定为 l-细辛素 (1-asarinin)、fargesin、1-syringaresinol、γ-山椒素 (γ-sanshool)、羟基 γ-山椒素 (hydroxy γ-sanshool)、alatamide、dihydroalatamide、tembamide、两面针碱(nitidine) 和 isoarnottianamide。后者系首次从本属植物中分离得到。通过对在花椒属及其近缘类群化学成分的比较，结合生源途径，讨论了系统演化的一些问题。认为花椒属是芸香科的一个原始类群，支持广义的花椒属应包括花椒亚属Subgen. *Zanthoxyllum* 和岩椒亚属 Subgn. *Fagara* 并认为前者较后者更显原始特性。

关键词 大叶臭椒；花椒属；化学分类

大叶臭椒 (*Zanthoxyllum myriacanthum* Wall. ex Hook. f.) 系芸香科花椒属植物，产于我国南部和西南部及东南亚的热带地区，我国民间用其根治疗跌打损伤、小儿疝气、毒蛇咬伤、疮疡肿毒、风湿痹痛等[1]。其叶、茎和茎皮提取物有抗肿瘤活性[2]。Waterman曾报道从根皮中分离到β-谷甾醇 (β-sitosterol)、二氢两面针碱 (dihydronitidine) 和两面针碱 (nitidine)，并用薄层层析检出木兰碱 (magnoflorine) 和tembetarine的存在[3]。本文报道大叶臭椒茎皮的化学成分，并在综述花椒属植物化学成分基础上进而讨论该属植物的化学分类问题。

一、大叶臭椒茎皮的化学成分

广西梧州产大叶臭椒茎皮的甲醇提取物经溶剂处理和柱层析分离，共得到12个化合物，其中9个经光谱测定和化学降解，分别鉴定为 l-细辛素 (1-asarinin) (1)、fargesin (2)、γ-山椒素 (γ-sanshool) (4)、羟基-γ-山椒素 (hydroxy-γ-sanshool) (5)、alatamide (6)、dihydroalatamide (7)、tembamide (8)、两面针

1987-08-13收稿
*通讯联系人

碱（nitidine）（9）和isoarnottianamide（10）。

化合物3以乙酸乙酯重结晶，mp 168—170°C，$[\alpha]_D^{20}-18.4$，元素分析和质谱得分子式$C_{22}H_{26}O_8$，IR：3440、1620、1530、1460 cm^{-1}；UV：238（4.22），271（3.67）、308（3.14）nm（log ε），^{13}C NMR及^{1}H NMR均与1-syrigaresinol相符[4]。石井永等曾报道1-syrigaresinol的^{1}H NMR，将δ4.18—4.38（m）指定为C_4和C_8上的4个质子[4]。我们使用400 MHz核磁共振仪测定这4个质子分别以2个质子的双重峰出现于δ3.91（2H，dd，J=9.2，3.6 Hz）和δ4.29（2H，dd，J=9.2，6.9 Hz），由于C_8—C_1及C_4—C_5碳-碳单键上的电子云受苯环的磁各向异性效应影响，使C_8位和C_4位上的e键质子处于负屏蔽区而向低场位移，且与其相邻碳上质子的双面夹角φ≈0°，隅合常数J≈7—9 Hz；而C_8位和C_4位上的a键质子因受苯环的影响较小，化学位移应在较高磁场，且与其相邻碳上质子的双面夹角φ≈120°C，隅合常数J≈3—4 Hz。因此，δ4.29应归属于C_4位和C_8位上的He，而δ3.91则应归属于C_4位和C_8位上的Ha。

大叶臭椒茎皮中以fargesin（2）的含量最高，得率达生药的0.116%。而两面针碱（9）可能是其抗肿瘤的活性成分。

1-Asarinin(1)　Fargesin(2)

$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH=CH-C(=O)-NH-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

2E,4E,8Z,10E,12E　γ-Sanshool(4)

$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH=CH-C(=O)-NH-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3$

2E,4E,8Z,10E,12E　Hydroxy γ-sanshool(5)

nitidine(9)　isoarnottianamide(10)　Alatamide(6)　Dihydro-alatamide(7)　Tambamide(8)

二、花椒属植物的化学分类

1.花椒的化学成分及其生源途径

花椒属是芸香科的一个大属，共约250余种，我国产50余种。该属植物的成熟果实大都含有芳香油。其中花椒（*Z. bungeanum* Maxim.）自古以来就作为调味品在我国南北各地广为种植，该属植物的幼叶在我国民间常作蔬菜，许多种类亦可入药，具有止痛、麻醉、杀虫、温中等作用，迄今已有近百种该属植物进行过化学研究，其化学成分包括多种类型的生物碱、酰胺、木脂体、香豆素及黄酮等。Waterman等曾综述过本属植物

的化学成分，并讨论了它们的生物合成途径[5，6]。从生源上看，花椒属植物的各类化学成分均是从莽草酸（shikimic acid）衍生成的分支酸（chorismic acid）为前体，分别沿着几条主要的次生代谢途径衍生形成的（图 1）。

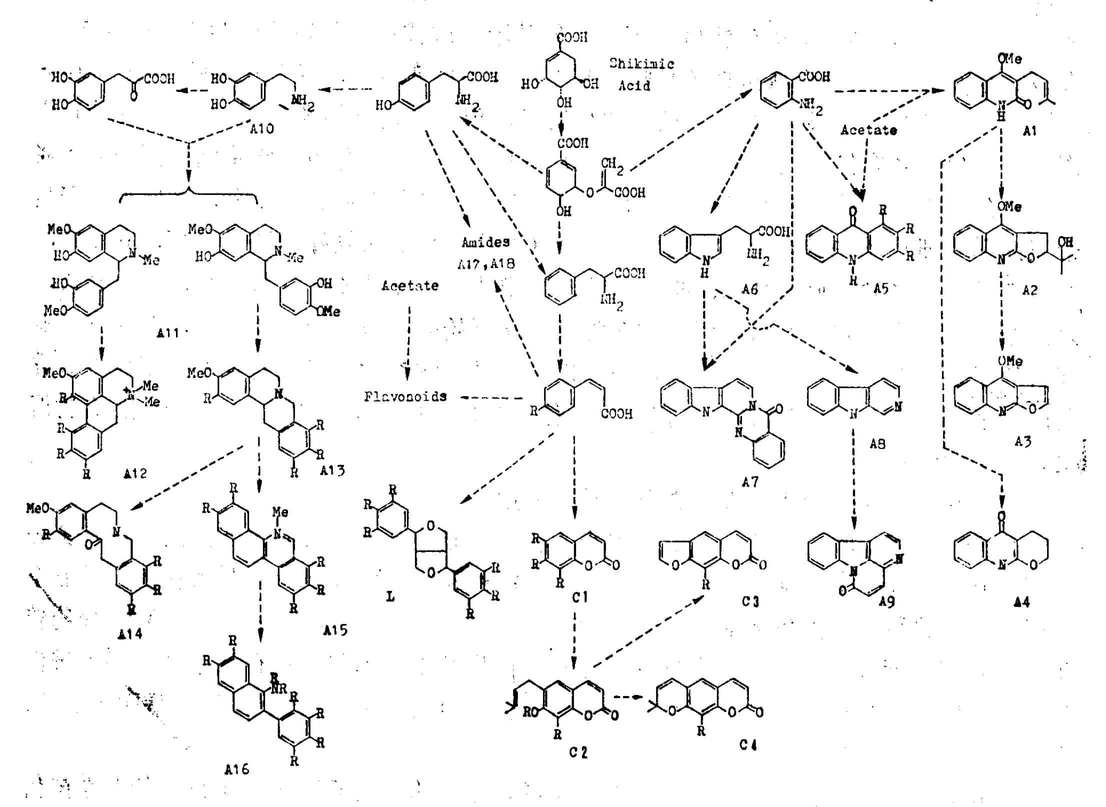


图 1　花椒属化学成分的生源途径

Fig. 1　Probable pathway of biosynthesis in *Zanthoxyllum*.

2.花椒属与芸香科其它类群的关系

按Engler（1931）的分类系统，芸香科共有 7 个亚科约150属1700 余种，除三个大的亚科即芸香亚科（Subfam. Rutoideae）、飞龙掌血亚科（Subfam. Toddalioideae）和柑桔亚科（Subfam. Aurantioideae）外，其余几个亚科均为仅含 1—2 个属的寡种类群，分布于中南美、澳洲和南太平洋的热带地区[7，8]。花椒属隶属于芸香亚科的花椒族（Trib. *Zanthoxyleae*），同族中与花椒属最为接近的是吴茱萸属（*Evodia*）、密茱萸属（*Eeliocope*）以及四数茱萸属（*Tetradium*）、（该属最近由Hartley（1981）从吴茱萸属中重新分出[9]）。然而这三个属均以含邻氨基苯甲酸（anthranilic acid）代谢途径衍生的生物碱（A_1—A_9）为主，不含或仅个别含异喹啉类生物碱（A_{11}—A_{16}）、木脂体（L）、和酰胺（A_{17}、A_{18}）（表 1）。显然它们之间的亲缘关系要比与花椒属更为密切。四数茱萸属因亦含有异喹啉类生物碱和酰基异丁胺类衍生物（A_{18}），较吴茱萸属和密茱萸属似更接近花椒属，但其还含有芸香科进化类群的特征成分柠檬苦素类（limonolides）化合物，显然要比花椒属更为进化。

除芸香亚科外，在化学成分上与花椒属相似的有飞龙掌血亚科的黄蘖属（*Phellodendron*）和飞龙掌血属（*Toddalia*），二者亦富含异喹啉类生物碱。其中，黄蘖属以富含原四氢小蘗碱型（prototetrahedroberberine）（A_{13}）和原小蘗碱型（Protoberberine）（A_{15}）异喹啉类生物碱及不含邻氨基苯甲酸代谢途径衍生的生物碱（A_1—A_9）为特色；飞龙掌血属虽保留异喹啉类生物碱的代谢途径，仅含呋喃喹啉型（furaoquinoline）（A_3）的邻氨基苯甲酸代谢生物碱，但富含由肉桂酸（cinnamic acid）代谢途径衍生的多取代香豆素类（coumarins）（C_1—C_4）化合物。联系到这两个寡种属的地理分布格局（黄蘖属约10种，分布于亚洲东部；飞龙掌血属仅1种，间断分布于热带亚洲和非洲）及在形态上与花椒属的联系（黄蘖属具羽状复叶，圆锥花序，花单性，花被5数等；飞龙掌血属具刺，指状复叶，圆锥花序，花被4—5数等），似可认为，这两个属在古南大陆芸香科起源的初期阶段就从原始的花椒属中分化出来，是飞龙掌血亚科的孑遗古老类群。它们与花椒属一同以富含异喹啉类生物碱为特征组成了现存芸香科的古老类群[10]。花椒属还以其富含木脂体（L）和酰胺类（A_{17}、A_{18}）化合物而更显原始的性质。

3.从花椒属的化学成分看芸香科的系统位置

芸香科是双子叶植物的一个中等进步的科，也是一个比较大而多变异的科。在芸香目（Rutales）中，它与苦木科（Simarubaceae）和楝科（Meliaceae）最为接近。就整个科而言，芸香科含有由焦磷酸金合欢醇酯（farnesyl pyrophosphate）（FPP）二聚物转化成的四环三萜柠檬苦素类化合物（图2）。柠檬苦素类不仅广泛存在于芸香科的进化类群中（特别是柑桔亚科），而且也是楝科和苦木科的特征化学成分[5]。从而为这三个科的亲缘关系提供了化学证据。

花椒属植物不含柠檬苦素类而只含莽草酸代谢产物。芸香科进化类群中的莽草酸代谢产物以铁屎米酮型（canthin-6-one）（A_9）生物碱和香豆素类（C_1—C_4）为特色，而在花椒属中则以异喹啉类生物碱（A_{11}—A_{16}）、酰胺（A_{17}—A_{18}）和木脂体（L）为特色，我们和许多作者都曾指出异喹啉类生物碱和木脂体是原始被子植物类群特别是木兰目（Magnoliales）和毛茛目（Ranuculales）的特征化学成分[11]。花椒属与木兰目的番荔枝科（Annonaceae）、木兰科（Magnoliaceae）、小蘗科(Berberidaceae)、毛茛目的毛茛科（Ranunculaceae）、罂粟科（Papaveraceae）、紫堇科（Fumariaceae）等有着共同的生物合成途径和类似的代谢产物，这不仅从化学上表明花椒属是芸香科的原始类群，而且也提示芸香科通过花椒属与原始被子植物类群的历史联系。

4.花椒亚属和岩椒亚属的分合问题

虽然我国学者一般均采用广义的花椒属概念，即包括花椒亚属（Subgen. *Zanthoxyllum*）和岩椒亚属（Subgen. *Fagara*）；但西方学者大多习惯于分为两个属，即狭义的花椒属（*Zanthoxyllum*）（s. s.）和岩椒属（*Fagara*）。由于二者不仅具有十分相似的次生代谢途径和化学类型，还共有许多相同的化合物，特别是花椒属特有的酰胺（A_{17}、$_{18}$）和木脂体（L）均共存于该二亚属中。因此，从化学分类的角度而言将它们分为两个属也是不适宜的。这一观点Waterman[6]和屠治本等[12]都曾论及过。花椒亚属和岩椒亚属的差异主要见于邻氨基苯甲酸代谢途径中，前者不含吲哚类生物碱（A_6—A_9），

表 1　花椒属及其近缘属的化学成分类型比较

Table 2　The comparison of chemical pattern between *Zanthoxyllum* and its related genus

	酰基异丁胺类 acetyl isobutylamines	酰基苯乙胺类 acetyl isophenylamines	异喹啉类 isoquinolines	喹啉类 quinelines					吲哚类 indolines			柠檬苦素类 limonolides	香豆素类 coumarins	木脂体类 lignans
	A_{18}	A_{17}	A_{11}—A_{19}	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_7	A_8	A_8			
芸香亚科 Subfam. Rutoideae														
花椒属 *Zanthoxyllum*	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	++
四数茱萸属 *Tetradium*	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-
吴茱萸属 *Evodia*	+	-	-	+	+	+	+	+	++	-	-	+	+	+
密茱萸属 *Meliocope*	-	-	-	-	-	++	-	+	-	-	-	-	+	-
飞龙掌血亚科 Subfam. *Toddalioideae*														
黄蘗属 *Phellodendron*	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
飞龙掌血属 *Toddalia*	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	++	-
山油柑属 *Acronychia*	-	-	-	+	-	+	-	++	-	-	-	-	+	-
茵芋属 *Skimmia*	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	++	-

++ 多(more)．+ 有(some)．- 无(absent)

表 2　花椒亚属和岩椒亚属的生物碱成分比较

Tab. 2　The comparison of alkaloid patterns between Subgen. *Zanthoxyllum* and Subgen. *Fagara*

	Quinolines					Indolines				Isoquinolines						Amides	
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}	A_{16}	A_{17}	A_{18}
Subgen. *Zanthoxyllum*	+	+	+	+						+	+			+	+	+	+
Subgen. *Fagara*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

图 2 柠檬苦素的生源途径

Fig. 2 Probable biosynthetic route to limonin.

异喹啉类生物碱的类型亦相对简单（表 2）。从而提示了花椒亚属在演化程度上较岩椒亚属更为原始。这与黄成就（1959）从该二属的形态比较所得结果相吻合[8]。大叶臭椒属于岩椒亚属，但其不含邻氨基苯甲酸代谢途径衍生的生物碱，具有花椒亚属的化学特征，提示了产于中国西南部和东南亚的大叶臭椒及其近缘种很可能是花椒亚属和岩椒亚属之间的过渡类群。

实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定，温度计未校正；紫外光谱用岛津 UV-210A仪测定；红外光谱用Nicolet 5 D×B FT-IR和Perkin Elmer IR－577 仪测定，溴化钾压片；核磁共振波谱用Bruker WH-90仪和Bruker AM－400仪测定，四甲基硅烷（TMS）为内标；质谱用Finnigan-4510型仪测定，20 eV或40 eV电子轰击电离源；元素分析用Carlo Erba MOD 1106 型仪测定；比旋度用 J-20C仪测定。

1.提取和分离

采于广西梧州的大叶臭椒茎皮粗粉8.3 kg用甲醇回流提取，得甲醇提取物1100 g。其中600 g 用 5 %乙酸水溶液处理，乙酸不溶物用水洗至中性、干燥得400 g。将其吸附于三倍量的硅胶上，置于索氏提取器中，先后用石油醚、苯、氯仿和甲醇提取。

石油醚提取液放置即析出结晶，该结晶用氯仿-甲醇和石油醚-乙酸乙酯反复重结晶，得到（2）7.89 g。母液部分合并后用硅胶柱层析分离，苯-丙酮洗脱，得（1）2.368 g，（2） 1.69 g，（4）861mg。

苯提取物50.3 g 以硅胶柱层析分离，苯-丙酮洗脱，所得洗脱物再反复以硅胶柱层析和制备性薄层层析分离，得（6） 65 mg，（2） 75 mg，（7） 62 mg，（8）280 mg，（10） 45 mg，（3） 235 mg，（5）430 mg。

甲醇提取物90 g 以硅胶柱层析分离，氯仿-甲醇-水系统洗脱，得（9）135 mg。

乙酸可溶部分用氨水碱化后以氯仿提取，氯仿提取物经反复处理和硅胶柱层析分离，氯仿-甲醇洗脱，亦得（9）398 mg。

2.鉴定

1. l-细辛素（l-asarinin）（1）：石油醚-乙酸乙酯重结晶为无色针状结晶，mp 119—121°C，$[\alpha]_D^{20}$ －112.5°（C＝0.53，$CHCl_3$），元素分析$C_{20}H_{18}O_6$，计算值(%)：C 67.79，H 5.12；实测值：C 67.61、68.10，H 5.32、5.47；IR ν_{max} (KBr)：1508、1493、1443（苯环），1067、931（$-OCH_2O-$）cm^{-1}；UV λ_{max} (EtOH)：237 (3.95)、287 (3.92) nm (log ε)；^1H NMR（$CDCl_3$）δ：2.85（1H，m，H-1），3.06—3.56（2H，m，H-4a，5），3.61—3.84（1H，m，H-4e），3.86（1H，dd，J＝10.0Hz，7.0 Hz，H-8e），4.11（1H，dd，J＝10.0 Hz，1.6 Hz，H-8e），4.39（1H，d，J＝7.0 Hz，H-6e），4.82（1H，d，J＝5.3 Hz，H-2a），5.95(4H，s，$-OCH_2O-\times 2$），6.75—6.88（6H，m，H-Ar）；^{13}C NMR（$CDCl_3$，22.63 MHz）δ：50.25（C－5），54.76（C－1），69.71（C－4），70.95（C－8），82.09（C－6），87.71（C－2），101.02（$-OCH_2O-\times 2$），118.73、119.64（C－6′、6″），106.48、106.59（C－2′、2″），108.18（C－5、5″），132.39（C－1′），135.32（C－1″），146.64、147.28、147.85、148.05(C－3′，3″，4′，4″)；EI-MS (70 eV) m/z (%)：354 (M^+，28.9)，178 (11.1)，161 (22.6)，149(100)．135 (43.8)，77 (22.2)。以上数据与文献报道的 l-细辛素相符[13]。

2. fargesin（2）：石油醚-乙酸乙酯重结晶，mp 132—133°C，$[\alpha]_D^{20}$－111.7°（C

$=0.57$, $CHCl_3$), $C_{21}H_{22}O_6$（元素分析，计算值（%）：C 68.09, H 5.99；实验值：C 68.56、68.12, H 6.29、6.28)；IR ν_{max} (KBr)：1596、5118、1507、1440（苯环）、1062、925 ($-OCH_2O-$) cm^{-1}；UV λ_{max}（EtOH)；232.5（4.16），284 (3.88)，310 (2.91) nm (log ε)；^1H NMR ($CDCl_3$) δ：2.86（1H, m, H-1），3.16—3.49（2H, m, H-4a、5），3.60—3.76 (1H, m, H-4e), 3.77 (1H, dd，J = 10.0 Hz、7.0 Hz, H-8a), 3.88 (3H, s，OCH_3), 4.14 (1H, dd, J = 10.0 Hz, 1.6 Hz, H-8e), 4.42 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-6e), 4.86 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-2a), 4.91 (3H, s，OCH_3)，5.94 (2H, s，$-OCH_2O-$)，6.76—6.99 (6H, m, H-Ar)；EI-MS (70 eV) m/z (%)：370（M^+, 58.2），203 (13.8), 178 (11.4), 177 (33.6)，166 (22.1)，165 (45.2)，160 (4.1)，151 (34.7), 150（27.3），149 (100), 135 (58.5)，131 (19.5)。以上数据与文献报道的fargesin相符[14, 15]。

3. l-syringaresinol (3)：乙酸乙酯重结晶，mp 168—170°C, $[\alpha]_D^{20}-180.4°$ ($C=0.52$, $CHCl_3$), $C_{22}H_{26}O_8$（元素分析，计算值（%)：C 63.13, H 6.22；实测值：C 62.59,62.81, H 6.21、6.20)；IRν_{max} (KBr)：3440 (OH), 1620, 1530, 1460（苯环）cm^{-1}；UVλ_{max} (EtOH)：238 (4.22), 271 (3.67), 308 (3.14) nm (log ε)；^1H NMR ($CDCl_3$, AM-400) δ：3.00—3.20 (2H, m, H-1、5), 3.89 (12H, s, $OCH_3\times4$), 3.91 (2H, dd, J = 9.2 Hz、3.6 Hz, H-4a、8a), 4.29 (2H, dd, J = 9.2 Hz, 6.9 Hz, H-4e、8e), 4.74 (2H, d, J = 4.3 Hz, H-2a、6a), 5.60 (2H, s, OH×2, D_2O交换后消失)，6.59 (4H, s, H-Ar)；^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz) δ：50.24 (C-5), 54.48 (C-1), 56.52 (OCH_3), 56.54 ($-OCH_2O-$), 71.90 (C-4, 8), 86.15 (C-2, 6), 103.17 (C-2′, 2″), 132.33 (C-1′, 1″), 134.7 (C-3′, 3″, 5′, 5″)，147.4 (C-4′, 4″)；EI-MS (20 eV) m/z (%)：418 (M^+, 100), 403 (1), 387 (3.6), 251 (5.5), 235 (10), 226 (10), 221 (10), 210 (22.2), 193 (39.3), 181 (87.0), 167(64.4), 161 (33.6), 154 (21.0)。以上数据与文献报道的l-syringaresinol相符[4]。

4. γ-山椒素（γ-sanshool）(4)：石油醚-乙酸乙酯重结晶，mp 86—89°C, $C_{18}H_{27}NO$(元素分析，计算值(%) C 79.07, H 9.95, N 5.12；实测值：C 78.67、79.27, H 9.48、9.74, N 4.85、4.96)；UV λ_{max}（EtOH）：258.5 (4.61)、268 (4.67), 278 (4.60) nm (log ε)；^1H NMR ($CDCl_3$, AM-400) δ：0.93 (6H, d, J = 6.7 Hz, H-3′), 1.74—1.86 (4H, m, H-14, 2′), 2.15—2.30 (4H, m, H-6,7)，3.16 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-1′), 5.40—5.74 (3H, m), 5.77 (1H, d, J = 15.1 Hz, H-2), 6.00—6.30 (6H, m), 7.18 (1H, dd, J = 15.1 Hz, 10.4 Hz, H-3)；EI-MS (20 eV) m/z (%)：273 (M^+, 6.6), 167 ($M^+-C_8H_{10}$, 20.7), 107 ($C_8H_{11}^+$, 100)。与文献报道r-山椒素的数据相符[16]。

5. 羟基-γ-山椒素 (hydroxy γ-sanshool) (5)：苯-乙酸乙酯重结晶，mp 113—114°C, $C_{18}H_{27}NO$（元素分析，计算值（%）：C 74.74, H 9.34, N 4.84；实测值：C 74.85、74.94, H 9.49、9.50, N 4.76、4.73)；UV λ_{max} (EtOH)：259 (4.76)，

269 (4.83), 279 (4.77) nm (log ε); ^{1}H NMR (CDCl$_3$) δ: 1.24 (6H, s, H-3′), 1.77 (3H, d, J = 5.90 Hz, H-14), 2.25 (4H, m, H-6,7), 3.53 (2H, d, J = 6.50 Hz, H-1′), 5.47—5.80 (3H, m), 5.81 (1H, d, J = 13.5 Hz, H-2), 5.96—6.27 (6H, m), 7.23 (1H, dd, J = 13.5 Hz, 11 Hz, H-3); EI-MS (70 eV) m/z (%): 289 (M$^+$, 3.4), 183 (9.5), 107 (100)。以上数据与羟基γ-山椒素相符[16]。

6. alatamide (6): 苯-丙酮重结晶, mp 187—189°C, $C_{16}H_{15}NO_2$ (元素分析(%), 计算值: C 75.88, H 5.93, N 5.53; 实测值: C 75.19、75.01, H 5.97、5.92, N 5.00、4.94); IR ν_{max} (KBr): 3324 (NH), 1659, 1640 (C=O), 945 cm^{-1}; UV λ_{max} (EtOH): 221 (4.30), 260 (sh, 4.01), 312 (4.04), 320 (sh, 4.36) nm (log ε); ^{1}H NMR (CDCl$_3$) δ 3.80 (3H, s, OCH$_3$), 4.54 (1H, s, D_2O交换后消失), 6.34 (1H, d, J = 14.9 Hz, H-2), 6.85 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3′, 5′), 7.31 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2′, 6′), 7.41—7.66 (3H, m, H-3″、4″、5″), 7.67 (1H, d, J = 14.9 Hz, H-1), 7.81—8.00 (2H, m, H-2″、6″); ^{13}C NMR (C_5D_5N) δ: 55.2 (OCH$_3$), 113.4 (C-2), 114.7 (C-3′、5′), 123.6 (C—1), 127.0 (C-3″、5″), 128.3 (C-2′、6′), 128.7 (C-2″、6″), 130.1 (C-1′), 131.9 (C-4″), 134.9 (C-1″), 159.0 (C-4′), 165.5 (C=O); EI-MS (20 eV) m/z (%): 253 (M$^+$, 77.0), 148 (3.8), 133 (3.4), 121 (2.7), 105 (100), 77 (14.8)。以上数据与文献报道的alatamide相符[17]。

(6)约20 mg于甲醇中以钯碳催化氢化反应,按常法处理得二氢化合物结晶, mp 112—114°C, 与7测混合熔点不下降, 二者红外光谱一致。

7. dihydroaltamide (7): 氯仿结晶, mp 112.5—114°C, $C_{16}H_{17}NO_2$ (元素分析(%), 计算值: C 75.27, H 6.71, N 5.49; 实测值: C 75.30、75.26, H 6.99、7.07, N 5.65、5.67); IR ν_{max} (KBr): 3324 (NH), 1650 (C=O) cm^{-1}; UV λ_{max} (EtOH): 227 (4.28), 276 (3.26), 284 (3.12) nm (log ε); ^{1}H NMR (CDCl$_3$) δ 2.86 (2H, t, J = 6.9 Hz, H-2), 3.67 (2H, d, t, J = 6.9Hz, 6.0 Hz, H-1), 3.79 (3H, s, OCH$_3$), 6.30 (1H, br. s, NH, D_2O交换后消失), 6.86 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3′, 5′), 7.14 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2′, 6′), 7.30—7.42 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-3″, 5″), 7.47 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-4″), 7.70 (2H, d, J = 7.4 Hz, H-2″, 6″); ^{13}C NMR (CDCl$_3$) δ: 34.9 (C-1), 41.4 (C-2), 55.3 (OCH$_3$), 114.3 (C-3′, 5′), 126.9 (C-3″, 5″), 128.6 (C—2″, 6″), 129.8 (C-2′, 6′), 131.0 (C-1′), 131.3 (C-4″), 134.9 (C-1″), 158.5 (C-4′), 167.5 (C=O); EI-MS (20 eV) m/z (%): 255 (M$^+$, 3.3), 134 (100), 121 (21.6), 105 (32.6), 77 (2.2)。以上数据与文献报道的dihydroalatamide相符合[17]。

8. tembamide (8): 苯-丙酮重结晶, mp 151—153°C, $C_{16}H_{17}NO_3$ (元素分析(%), 计算值: C 70.83, H 6.32, N 5.16; 实测值: C 70.38、70.98, H 6.42、

6.57, N 4.92、4.92); IR ν_{max} (KBr): 3437 (NH), 3340 (br, OH), 1623 (C=O) cm^{-1}; UV λ_{max} (EtOH): 227 (4.33), 273 (sh, 3.36), 280 (sh, 3.19) nm (log ε); ^{1}H NMR (DMSO-d6) δ: 3.25—3.63 (1H, m, H-1), 3.18 (1H, d, J=6.2 Hz, NH, D_2O交换后消失), 3.73 (3H, s, OCH_3), 3.95 (1H, m, H-1), 4.75 (1H, dd, J=5.1 Hz, 7.3Hz, H-2), 5.54 (1H, br. s, OH, D_2O交换后消失), 6.89 (2H, d, J=8.5 Hz, H-3′, 5′), 7.29 (2H, d, J=8.5 Hz, H-2′, 6′), 7.42—7.65 (3H, m, H-3″, 4″, 5″), 7.71—7.99 (2H, m, H-2″, 6″); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ: 49.1 (C-1), 55.1 (OCH_3), 72.4 (C-2), 114.1 (C-3′, 5′), 127.9 (C-2′, 6′, 3″, 5″), 128.6 (C-2″, 6″), 131.3 (C-4″), 135.9 (C-1″), 136.7 (C-1″), 159.4 (C-4′), 168.2 (C=O); EI-MS (70 eV) m/z (%): 271 (M^+, 0.5)、254 (2.5), 150 (41.3), 137 (35.3), 134 (100), 122 (3.0), 105 (57.0), 77 (69.0)。以上数据与文献报道的tembamide相符合[18]。

9.两面针碱 (nitidine) (9): 氯仿-甲醇重结晶, mp 194/281—284°C, $C_{21}H_{18}NO_4Cl \cdot 2H_2O$ (元素分析 (%) 计算值: C 60.08, H 5.28, N 3.34; 实测值: C 60.40、60.03, H 5.15、5.14, N 3.68、3.64); IR ν_{max} (KBr): 1613, 1500, 1032, 934(-OCH_2O-)cm^{-1}; UV λ_{max} (EtOH): 221 (4.23), 237 (4.25), 271 (4.52), 293 (4.49), 300 (4.49), 329 (4.50), 384 (br. 3.94) nm (log ε); ^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ: 4.05 (3H, s, OCH_3-9), 4.22 (3H, s, OCH_3-8), 4.89 (3H, s, NCH_3), 6.34 (2H, s, OCH_2O), 7.77 (1H, s, H-1), 7.90 (1H, s, H-4), 8.09 (1H, s, H-7), 8.26 (1H, d, J=8.0 Hz, H-12), 8.30 (1H, s, H-10), 8.92 (1H, d, J=8.0 Hz, H-11), 9.88 (1H, s, H-6); EI-MS (20 eV) m/z (%): 348 (M^+, 1.5), 333 (100), 318 (8.9), 304 (0.5), 290 (30.8), 167。以上数据与氯化两面针碱相符[19, 20]。

10. isoarnottianamide: mp 241—244°C (乙酸乙酯), $C_{21}H_{19}O_6N$, (元素分析(%), 计算值: C 66.13, H 5.02, N 3.67; 实测值: C 66.75、66.50, H 4.95、4.97, N 3.35、3.37); IR ν_{max} (KBr): 3400 (OH), 1654(C=O), 1030, 926 (-OCH_2O-) cm^{-1}; UVλ_{max} (EtOH): 237 (4.83), 281 (sh, 4.09), 288(4.11), 330(3.99) nm (log ε); ^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ: 2.92 (3H, s, NCH_3), 3.64 (3H, s, OCH_3), 3.74 (3H, s, OCH_3), 6.17 (2H, s, OCH_2O), 6.55 (1H, s, H-3′ or 6′), 6.63 (1H, s, H-6′ or 3′), 7.01 (1H, s, H-5 or 8), 7.26 (1H, d, J=8.5Hz, H-3 or 4), 7.43 (1H, s, H-8 or 5), 7.80 (1H, d, J=8.5 Hz, H-4 or 3), 8.00 (1H, s, CHO), 9.04 (1H, s, OH, D_2O交换后消失); EI-MS (20eV), m/z (%): 381 (M^+, 100), 366 (M^+-CH_3, 0.7), 353 (M^+-CO, 20.6), 322 (15.8), 307 (8.1), 292 (1.6), 278 (1.6)。以上数据与文献报道的 isoarnottianamide相符合[21]。

参 考 文 献

1 广西壮族自治区中医药研究所编. 广西药用植物名录. 1988; 315

2 Brown I H, Lewis J R. *Planta Medica* 1978; 34: 128

3 Waterman P G. *Phytochem* 1975; 14: 2530

4 Ishii H et al. *Yakugaku Zasshi* 1974; 94: 309

5 Waterman P G, Grundin M F. Chemistry and Chemical Taxonomy of Rutales, Academic Press (London) LTD. 1983: 9—170

6 Fish F, Waterman P G. *Taxon* 1973; 22: 177

7 Engler-Prantl. Die Naturlichen Pflanfamilien B. 19a. 1931: 214—224

8 黄成就. 植物分类学报 1957; 6（1）: 1—143

9 Hartly T G. *Gard Bull Singapore* 1981; 34: 91

10 吴征镒. 科学通报 1965; （1）: 25—33

11 杨崇仁, 周俊. 植物分类学报 1979; 16（1）: 1

12 屠治本等. 广西植物 1983;

13 任丽娟, 谢凤描, 薛智. 中草药 1986; 17（5）: 193

14 Corrie J E T et al. *Aust J Chem* 1970; 23: 133

15 Pefer A et al. *Tetrahedron* 1976; 32: 2783

16 Yasada I et al. *Chem Pharm Bull* 1981; 29: 1791

17 Chatterjee A et al. *Aust J Chem* 1975; 16: 1436

18 Ishii H et al. *Yakugaku Zasshi* 1982; 101: 504

19 Arisawa M et al. *J Nat Prod* 1984; 47（3）: 453

20 黄治勋, 李志和. 化学学报 1980; 38（6）: 535

21 Ishii H, Ishikawa T. *J Chem Soc Perkin Trans* I. 1984; 1769

CHEMICAL CONSTITUENTS OF Z. MYRIACANTHUM AND CHEMOTAXONOMY OF ZANTHOXYLLUM

Liao Liang, Li Ganjun, Li Jibing

(*Department of Chemistry, Guangxi University of Teachers, Guilin*)

Yang Chongren, Zhou Jun

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract From the bark of *Zanthoxyllum myriacanthum* Wall. ex Hook. f. ten compounds were isolated, which were identified as 1-asarinin (1), fargesin (2), 1-syringaresinol (3), γ-sanshool (4), hydroxyl γ-sanshool (5), alatamide (6), dihydroalatamide (7), tembamide (8), nitidine (9) and isoarnottianamide (10) by means of spectroscopic and chemical methods. On the other hand, the chemotaxonomy of *Zanthoxyllum* with its related taxa also were discussed. *Zanthoxyllum* (includes subgen. *Zanthoxyllum* and subgen. *Fagara*) as a primitive genus of Rutaceae and which to be related with some primitive Angiosperms in phylogenetic history have got the supports from the chemical evidence.

Key words *Zanthoxyllum myriacanthum*; *Zanthoxyllum*; Chemotaxonomy